Lane Medical Library

Aus der Universitätszahnklinik in Kiel
Direktor: Prof. Dr. med. Hentze

Die Abbindezeit der Zinksulfatcemente

und ihre Beeinflussung durch gewisse Zusätze

*

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der zahnärztlichen Doktorwürde
der Medizinischen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von

Zahnarzt Hans Passow
in Hamburg

Kiel 1928
Druck der Kieler Zeitung, G. m. b. H., Kiel

Aus der Universitätszahnklinik in Kiel
Direktor: Prof. Dr. med. Hentze

Die Abbindezeit der Zinksulfatcemente

und ihre Beeinflussung durch gewisse Zusätze

*

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der zahnärztlichen Doktorwürde
der Medizinischen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von

Zahnarzt Hans Passow
in Hamburg

Kiel 1928
Druck der Kieler Zeitung, G. m. b. H., Kiel

Meinem Kollegen Dr. Max Fülscher
zugeeignet

Nr. 5
Rektoratsjahr 1928/29
gez. Prof. Dr. Hentze
Zum Druck genehmigt:
Prof. Dr. Stertz
Dekan

Die Abbindezeit der Zinksulfatcemente und ihre Beeinflussung durch gewisse Zusätze.

Unter Cement verstehen wir ganz allgemein einen zu feinem Pulver zermahlenen Körper, der mit Wasser zusammengebracht unter Wasseraufnahme einen festen Körper bildet. Diesen Vorgang nennen wir Abbinden des Cementes. Wir unterscheiden beim Abbinden des Cementes zwei Phasen. Die erste Phase zeigt das Aufnehmen von Wasser an und in Verbindung damit ein Festwerden des Gemisches. Die zweite Phase zeigt das Hartwerden und Durchtrocknen des festgewordenen Gemisches zu einem festen, harten, trockenen Endprodukt. In diesem ist dann das aufgenommene Wasser zu Kristallwasser geworden. Bei mehr oder weniger starkem Erhitzen wird das Wasser (Kristallwasser) ganz oder teilweise wieder abgegeben, das erhärtete Endprodukt zerfällt dann oder büßt an Festigkeit mehr oder weniger erheblich ein. Bei noch stärkerem Erhitzen kann unter entsprechender Schrumpfung der Masse ein sogenannter Brennprozeß eintreten, d. h. die in der Masse enthaltenen Kristalle schmelzen, bezügl. schmilzt ein Teil dieser Kristalle und verbindet so durch Verdichtung das ganze Gefüge zu einem in Wasser nicht mehr löslichen Körper. Unter Umständen sind auch Säuren nicht mehr imstande, das gebrannte Endprodukt aufzulösen oder anzugreifen.

In den letzten Jahren hat man sich vielfach mit den Abbindungsvorgängen in den Cementen beschäftigt und durch eingehende Untersuchungen festzustellen versucht, welcher Art diese Abbindungsvorgänge sind. Die Untersuchungen sind aus dem Grunde ziemlich schwierig, weil die üblichen Methoden das Endprodukt angreifen. So hat in erster Linie die mikroskopische Untersuchung der Vorgänge beim Abbinden und des abgebundenen Endproduktes einige Klarheit in die Abbindungsvorgänge gebracht. Eine Hauptschwierigkeit bei den mikroskopischen Untersuchungen bildete die erforderliche Wassermenge, die viel reichlicher sein mußte, als sie für die Praxis in Frage kam. Die im Überschuß vorhandene Wassermenge zeitigte nämlich andere Resultate. So ist man dazu übergegangen, Wassergemische, z. B. Alkohol-Wasser oder Glycerin-Wasser in Anwendung zu bringen, nachdem festgestellt worden war, daß die Flüssigkeit, der man das Wasser beimischte, keinen Einfluß auf das Cementpulver ausübte. So ist es gelungen, die in der Praxis vorliegenden Verhältnisse

einigermaßen genau nachzuahmen bei den mikroskopischen Untersuchungen. Der bisherigen Annahme, daß die Abbindung auf der Bildung von Kristallnadeln und deren Verfilzung beim Abbinden des Portlandcementes beruhe, ist durch diese mikroskopischen Untersuchungen widersprochen worden. Die Wasserglycerin-Mischung gestattete ein Variieren der Wassermenge in den Versuchsobjekten unter dem Mikroskop. Dabei stellte sich heraus, daß beim Portlandcement ein allmähliches Geringerwerden des Wasserzusatzes eine Verringerung der Bildung von Kristallnadeln bewirkte, wie deutlich im Mikroskop zu beobachten war. Beim Annähern an die praktisch verwandte Wassermenge fand überhaupt keine Kristallbildung mehr statt, sondern es bildeten sich Geltröpfchen, die sich über das ganze Präparat ausbreiteten allmählich. So beruht also die Erhärtung des Portlandcementes nicht auf der Verfilzung sich bildender Kristall-Nadeln, sondern auf einer Gel-Bildung.

Mit diesen Feststellungen versuchte ich den Abbindungsvorgängen näher zu kommen, die beim Festwerden und Erhärten des Zinksulfatcementes eine Rolle spielen. Die angenommene Annahme der Bildung eines Oxysulfates nach der Gleichung $ZnO + Zn\,SO_4 + H_2O = Zn\,(OH)_2 \,.\, SO_4$ ist eine Verlegenheitsformel, die nichts aussagen kann, da sie ein Zn freiwerden läßt. Über das freigewordene Zn sagt diese Gleichung nichts aus. Meine mikroskopischen Untersuchungen ergaben, daß dem ZnO Pulver nur eine passive Rolle zukommen kann, daß die Abbindung und Erhärtung des Zinksulfatcementes auf einer Umkristallisation der $Zn\,SO_4$-Kristalle in $Zn\,SO_4$-Hydratkristalle und Verfilzung dieser Kristallnadeln beruhen kann, also dem ZnO nur die passive Rolle eines Füllkörpers zukommen kann.

Die Abbindezeit des reinen Zinksulfatcements — es wurde bei meinen Versuchen folgende Zusammensetzung angewandt = 3 ZnO : 1 $Zn\,SO_4$ in Gewichtsprozenten — ergab in der ersten Phase eine Dauer von 17—20 Minuten. Nach dieser Zeit war der Cement fest und oberflächlich trocken. Nach 1—1½ Minuten war die gesamte beigefügte Wassermenge aufgesogen worden von der Mischung $ZnO \,.\, Zn\,SO_4$, die Substanz wird bröckelig. Nach 2—3 Tagen ist der Cement vollkommen hart geworden und auch vollkommen ausgetrocknet. Er hat dann die Härte von gewöhnlichem Modellgips nach dessen Erhärtung.

Nach 1—1½ Minuten ist die beigemischte Wassermenge von dem Cementgemisch aufgenommen worden und die Substanz bröckelig geworden. Eine Dauer der Abbindung von 17—20 Minuten ließe in der Praxis eine Verwendung des Zinksulfatcementes nicht zu, um so weniger als dieser Zustand des Bröckligwerdens nach 1—1½ Minuten eine praktische Verwen-

dung ausschlösse. Das Hantieren und Einstreichen des Zinksulfatcements in den Zahn würde außerdem erschwert oder unmöglich gemacht. Der reine Zinksulfatcement ist praktisch nicht verwendbar. Aber die Tatsache, daß bereits nach 1—1½ Minuten alles beigemischte Wasser aufgenommen ist und der Cement anfängt, fest, wenn auch bröckelig zu werden, konnte als Basis für seine praktische Verwendung dienen. Man brauchte nur das Bröckeligwerden zu verhindern durch geeignete Zusätze, d. h. durch Bindemittel. Tatsächlich enthalten die in der zahnärztlichen Praxis verwandten Zinksulfatcemente derartige bindende, klebende Zusätze. Neben diesen Zusätzen an bindenden Substanzen sind auch andere Zusätze gemacht worden. Es kommen da in Frage: fäulniswidrige Substanzen, wenn man das Indicationsgebiet als provisorische Verschlußmasse erweitert, d. h. den Cement zur Füllung von Innenräumen des Zahnes benutzt = Wurzelkanäle oder Cavum. Abgesehen von minimalen desinficierenden Stoffen, die man dem Cement zusetzt, um ihn haltbarer zu machen, d. h. eine Fäulnis bezw. Gärung der Bindemittel im Cemente zu verhindern.

Wir können also bei unseren Versuchen zwei Gruppen unterscheiden unter den Zusätzen zum reinen Zinksulfatcement:

I. Bindemittel.

II. Desinficierende Stoffe.

Als Binde- oder Klebemittel wurden zur Untersuchung verwandt: Tragant, Gummi arabicum und Mastix.

Als desinficierende Stoffe: Carbolsäure, Thymol, Nelkenöl und Guajakol.

Die Zusätze dieser Stoffe geschahen in folgenden Prozentsätzen: 1 %, 3 %, 5 %, 10 % und 20 %. Die jeweilige Versuchsmenge der Grundsubstanz war 12 gr = 9 gr ZnO + 3 gr Zn SO_4. Die zugesetzten Stoffe: Bindemittel und desinficierende Stoffe waren also:

bei 1 % = 0,12 gr; bei 3 % = 0,36 gr; bei 5 % = 0,60 gr;

bei 10 % = 1,2 gr; bei 20 % 2,4 gr.

Versuchsbedingungen.

I. Beobachtung der Abbindezeiten unter Luft bei 15° bis 18° C.

II. Beobachtung der Abbindezeiten unter Wasser bei Mundhöhlentemperatur bei 37°—40° C. Statt Wasser wurde verwandt a) 2 % Kalilauge; b) 2 % Milchsäure.

Wir beginen mit den Klebemitteln.

Tragant.

Tragant ist eine feste blattartige Substanz von blonder Farbe. Die Stücke, in der Größe von 5 zu 10—20 cm durchweg, haben etwa die Dicke von gewöhnlicher Pappe, sind äußerst fest und zäh und schwer zerreißbar. In Wasser quellen diese auf zu einer gummiartigen Schleimmasse, um nach dem Austrocknen wieder ihre frühere Festigkeit und Zähigkeit anzunehmen. Das Tragant wird für unsere Zwecke in Pulverform verwandt.

Bei Zusatz von Tragant zu dem Cement war beim Anrühren mit Wasser das Gemisch gummiartig. Folgende Versuche bei 15°—18° an der Luft.

bei 10 % Tragant angerührt mit 12 ccm H_2O
gleich nach dem Anrühren nicht mehr gummiartig,
nach 2 Minuten nicht mehr plastisch,
nach 51 Minuten fest.

bei 3 % Tragant angerührt mit 14 ccm H_2O
nach 2 Minuten nicht mehr gummiartig,
nach 5 Minuten nicht mehr plastisch,
nach 2 Stunden 44 Minuten fest.

bei 5 % Tragant angerührt mit 16 ccm H_2O
nach 4 Minuten nicht mehr gummiartig,
nach 53 Minuten nicht mehr plastisch,
nach 3 Stunden 27 Minuten fest.

bei 10 % Tragant angerührt mit 22 ccm H_2O
nach 1 Stunde 15 Minuten nicht mehr gummiartig,
nach 2 Stunden nicht mehr plastisch,
nach 3 Tagen fest.

bei 20 % Tragant angerührt mit 28 ccm Wasser
nach 5 Stunden nicht mehr gummiartig,
nach 2 Tagen 5 Stunden nicht mehr plastisch,
nach 5 Tagen fest.

Versuche unter 2 % Kalilauge und 2 % Milchsäure ergaben, daß ein Zinksulfatcement bei Zusatz von 5 % Tragant unter 2 % Kalilauge bei einer Temperatur von 37°—40° schon nach 5 Minuten fest wird.

Die Versuchsmengen wurden auf ihre Härte geprüft. Es ergab sich, daß der Zinksulfatcement mit einem Zusatz von 20 % Tragant zweifellos der härteste war. Dieser schrumpft aber sehr stark ein und ist in seiner Struktur am wenigsten homogen von den ganzen Versuchsmustern. Dasselbe gilt auch von den Cementen mit 10 % Tragantzusatz. Von den gesamten Versuchsmustern zeigten die Tragant-Cemente die größte Härte.

Als der für die Praxis geeignetste Zusatz erwies sich ein Prozentsatz von 1—3 %, der aber, wie die Versuche unter Kalilauge und Milchsäure ergaben, bei Mundtemperatur ohne weiteres auf 5 % gesteigert werden kann. Die verhältnismäßig lange währende Plastizität an der Luft ist nur als Vorteil für die praktische Verwendung anzusehen.

Gummi arabicum.

Gummi arabicum dient als Klebemittel, blonde unregelmäßige Würfel, die gepulvert werden können. Gummi arabicum ist gut löslich in Wasser.

Dieselben Versuche mit Gummi arabicum wie oben ausgeführt ergaben, daß sämtliche Cementmischungen schon nach 3 Minuten fest wurden.

Mastix.

Bei diesen Versuchen mußte berücksichtigt werden, daß Mastix-Harz, das in lacrinus gewonnen wird, ein hartes Produkt von blonder Farbe, in Wasser unlöslich ist. Um nun das Mastix-Harz nicht einfach in Pulverform zuzusetzen, gewissermaßen als Füllkörper, der nur ganz geringen Einfluß hat, wurde folgende Versuchsanordnung getroffen. Die Grundsubstanz wurde mit dem Mastix-Pulver gut gemischt und dann mit jeweils 13 ccm 20 % Alkohol angerührt. Die Cemente wurden gleich nach dem Aufsaugen des Lösungsmittels bröckelig und nach 7 Minuten fest. Beim Anrühren mit absolutem Alkohol zeigte der reine Zinksulfatcement schon nach wenigen Stunden eine vollständige Härte, ist aber stark rissig und bröckelig. Der Abbindungsprozeß ist also ganz unvollkommen. Es wurde daher eine 20 % Alkohol-Wassermischung genommen, die sich als gut brauchbar erwies. Weder beim Mastix noch beim Gummi arabicum konnte bei höherem Prozentgehalt eine längere Abbindungszeit beobachtet werden. Diese Abbindungszeit dürfte auch bei größerem Prozentgehalt sich etwas länger gestalten, wenn, was besonders beim Mastix-Pulver in Frage kommt, dieses in feinster Pulverform herzustellen wäre. Da jedoch die Pulver verhältnismäßig fein waren, dürfte diese Veränderung nur eine sehr geringe sein. Auch wird eine Aenderung eintreten, wenn Mastix und Gummi arabicum nicht dem Cementpulver zugesetzt werden, sondern in dem Wasser bezw. Alkohol-Wasser gelöst werden. Doch wären unter diesen Umständen nur sehr ungenaue Vergleichswerte erzielt worden gegenüber den anderen Versuchsordnungen. Praktisch kommt dem Mastix dadurch eine gewisse Bedeutung zu, daß es bei Mundtemperatur klebrig wird und so nach dem Einstreichen in den Zahn sowohl innerhalb der Masse und

ihrem Gefüge als auch nach außen gegen die Zahnwandungen die Klebekraft des Mastix, die ganz bedeutend ist, zur Wirkung kommt.

Immerhin verringert sich die Zeitdauer bis zum Festwerden beim Gummi arabicum von 17—20 Minuten auf 3 Minuten, beim Mastix auf 7 Minuten.

Unter Milchsäure und Kalilauge erfuhren diese Abbindezeiten der ersten Phase keine merkliche Veränderung bei einer Temperatur von 37—40°.

Wir gehen jetzt zu den desinficierenden Stoffen über.

Carbolsäure.

Die Carbolsäure, ein Benzolderivat, ist eine farblose, aus langen Nadeln bestehende Kristallmasse von charakteristischem Geruch und brennendem Geschmack, giftig. Der Schmelzpunkt liegt bei 42°. Die Carbolsäure ist in Wasser mäßig, in Alkohol leicht löslich.

Der jeweilige Zusatz von Carbolsäure wurde in 20% Alkohol gelöst und mit dieser Lösung die Grundsubstanz angerührt. Die Grundsubstanz wurde gleich nach dem Anrühren bröckelig, nach 3—4 Minuten fest und oberflächlich trocken. Eine merkliche Verschiebung in der Abbindezeit war nicht festzustellen. Dagegen waren die 10% und 20% Präparate an der Oberfläche schmierig, während sich bei dem 5% Präparat noch eine glatt sich anfühlende Oberfläche zeigte. Nach 3 Tagen zeigten die erhärteten trockenen Präparate folgende Härteunterschiede: Die Härte des Präparates stieg mit dem Prozentsatz an Carbolsäure bis 5%, bei weiterem Steigen des Prozentsatzes an Carbolsäure nahm die Härte wieder ab.

Thymol.

Thymol bildet farblose, in Alkohol lösliche Kristalle von eigenartigem Geruch, es wird in der Medizin als Desinfectionsmittel verwandt.

Die Versuchsordnung wurde wie folgt getroffen:

Die Grundsubstanz wurde mit der jeweiligen Menge von pulverisiertem Thymol gut gemischt und mit 14 ccm 20% Alkohol angerührt. Die dann beobachteten Abbindungszeiten waren bei einem Prozentsatz von 1—20% an Thymol unter den angeführten Versuchsbedingungen, d. h. bei Luftzutritt, unter 2% Kalilauge und 2% Milchsäure bei 15—18° Zimmertemperatur bezw. bei 37—40° warmer Kalilauge bezw. Milchsäure sämtlich gleich den Abbindezeiten, wie sie beobachtet wurden an reinem Zinksulfatcement, angerührt mit Wasser. Die Substanz wurde zu einem dickflüssigen Brei angerührt, nach 1—1½ Minuten bröckelig, nach 17—20 Minuten fest, nach 2—3 Tagen

hart und trocken. Die Härte des fertigen trockenen Endproduktes blieb unter der Härte des reinen Zinksulfatcementes.

Die Thymolpräparate wurden unter 2 % Kalilauge oder Milchsäure gebraucht. Bei 10 % Thymolzusatz und mehr zeigte sich Thymolausscheidung. Am stärksten zeigte sich diese Ausscheidung bei dem 20 % Präparat unter 2 % Milchsäure bei 37 bis 40°. Das Präparat wurde bereits nach 1—1½ Minuten fest. Die Thymolzusätze haben bei Zimmertemperatur unter Luftzutritt keinen merklichen Einfluß auf die Abbindezeit.

Nelkenöl.

Das Nelkenöl, das zu den ätherischen Ölen gehört und in der Zahnheilkunde viel verwandt wird, hat nur den einen Nachteil, daß es die Zähne verfärbt im Laufe der Zeit.

Die Versuche wurden so angestellt, daß die erwähnte Menge Cement mit 10 ccm Wasser angerührt unter gleichzeitigem Einrühren des Nelkenöls in den Prozentsätzen von 1 %, 3 %, 5 %, 10 % und 20 %. Bei einem Zusatz von 1, 3 und 5 % wurden die Präparate nach 1—1½ Minuten bröckelig, nach 5 Minuten fest und oberflächlich trocken, bei einem Zusatz von 10 % und 20 % nach 2 Minuten bröckelig und nach 10 Minuten fest und oberflächlich trocken. In den niedrigeren Prozentsätzen war also eine Beeinflussung der Abbindung nicht festzustellen. Dagegen zeigten die nach 3 Tagen vollkommen ausgetrockneten und harten Versuchsmuster, daß die Härte der Präparate anstieg mit dem steigenden Prozentsatz an Nelkenöl.

Guajacol.

Beim Guajacol, einem Pflanzenteer, zeigte sich in der ersten Phase der Abbindung dasselbe Bild wie beim Nelkenöl. Dagegen stieg die Härte des trockenen Endproduktes nur bis zu einem Zusatz von 3 %. Dann bei weiterem Zusatz von Guajacol über 3 % hinaus fiel die Härte des Endproduktes wieder im Gegensatz zu den Nelkenöl-Präparaten, deren Härte mit steigendem Zusatz größer wurde.

Zusammenfassend können wir sagen, daß unter den Klebemitteln Tragant die Abbindezeit am günstigsten beeinflußt für zahnärztliche Zwecke, daß Zusätze von anderen Klebemitteln wie Mastix und Gummi arabicum diese Abbindezeit weiter günstig beeinflussen können, wenn es sich um kleinere Mengen handelt. Bei den desinficierten Zusätzen bewirken kleinere Mengen keine merkliche Änderung der Abbindezeit, dagegen zeigten größere Mengen gewisse Unterschiede in der Härte. In dieser Richtung liegt besonders günstig das Nelkenöl.

Schriftennachweis

Kühl und Knothe:	Chemie der hydraulischen Bindemittel. Leipzig 1915.
W. und D. Asch:	Wie müssen Silicatcemente beschaffen sein? Deutsch. zahnärztl. Wochenschrift 1908. Nr. 214.
Ascher:	Über künstlichen Zahnschmelz. Archiv der Zahnheilkunde. 1903 I.
Kulka:	Über Aschers künstlichen Zahnschmelz. Österr.-ungar. Vierteljahrs-Zeitschrift für Zahnheilkunde. 1905. Nr. 3.
Hans Passow:	Mikroskopische Untersuchung über das Abbinden von Zinkoxysulfatcement. Zahnärztliche Rundschau. Nr. 42/ 1926.
Dr. H. Passow:	Hochofencement und Portlandcement in Meerwasser u. in salzhaltigen Gewässern.
Idolski:	Ist die Haftintensität der Zinkphosphatcemente auf die Bildung eines chemischen Zwischenkörpers zurückzuführen? Dissertation Berlin 1921.
Pulfrich und Link:	Beiträge zur Kenntnis der Hydratationsvorgänge beim Abbinden des Portlandcementes und Klinkers. Kolloidzeitschrift. Bd. 34. 1—7.
Gasse:	Der Einfluß des Wassers auf die Cementfestigkeit. Tonindustriezeitung 1928. Nr. 13.
„	Die mechanische Ursache der höchsten Cementfestigkeit. Tonindustriezeitung 1928. Nr. 20.

Lebenslauf

Ich bin am 22. September 1892 als Sohn des Rektors Hermann Passow in Hamburg geboren. Nach bestandenem Abiturientenexamen am Matthias-Claudius-Gymnasium zu Wandsbek begann ich das Studium der Zahnheilkunde S. S. 1913 in Heidelberg. Die ersten drei Semester studierte ich in Heidelberg. Durch den Krieg wurde dann mein Studium unterbrochen. Am Feldzuge nahm ich als Infanterist teil. 1917 erhielt ich mein Patent als Ltn. d. Res. Nach Beendigung des Krieges nahm ich mein Studium in Rostock wieder auf. Nach bestandenem Statsexamen (Januar 1920) war ich in Hamburg und Braunschweig als Assistent tätig. Leider habe ich nach beendetem Staatsexamen meine Doctoranden-Arbeit: „Über Zahnanlagen bei Aneucephalen" wegen wirtschaftlicher Schwierigkeiten nicht beenden können.

September 1920 ließ ich mich nieder und übte dort bis 1. Januar 1928 meine Praxis aus. Januar 1928 trat ich dann in die Praxis des Kollegen Fülscher in Hamburg ein, wo ich jetzt tätig bin.

Ein besonderes Interesse habe ich stets für die konservierende Zahnheilkunde und zahnärztliche Chemie und Pharmakologie gehabt. Auf diesem Gebiete war ich auch bemüht, meine Kenntnisse durch Selbststudien zu bereichern.